

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011376832

WPI Acc No: 1997-354739/ 199733

XRAM Acc No: C97-114552

XRPX Acc No: N97-294074

**Two-component type magnetic developing agent for electrophotography or recording - includes magnetic toner containing resin binder, and magnetic powder particles**

Patent Assignee: HITACHI METALS LTD (HITK )

Inventor: ASANAE M; KIMURA F

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9146297	A	19970606	JP 96251283	A	19960924	199733 B
US 5853937	A	19981229	US 96714817	A	19960917	199908
			US 97906804	A	19970806	

Priority Applications (No Type Date): JP 95244181 A 19950922

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9146297	A	E	8	G03G-009/083	
US 5853937	A			G03G-009/083	Cont of application US 96714817

Abstract (Basic): JP 9146297 A

The two-component type magnetic developing agent involves mixing magnetic toner containing resin binder and magnetic powder particles. The magnetic powder particle content in the magnetic toner is 30 - 60 weight % and the average particle diameter of the magnetic toner is 5 - 15 microns. The retentivity of the magnetic toner is 4 - 16 emu/g, and the toner content in the developing agent is 20 - 80 weight %.

ADVANTAGE - Has excellent recognition ratio by the normal pulverising means.

Dwg.0/0

Title Terms: TYPE; MAGNETIC; DEVELOP; AGENT; ELECTROPHOTOGRAPHIC; RECORD; MAGNETIC; TONER; CONTAIN; RESIN; BIND; MAGNETIC; POWDER; PARTICLE

Derwent Class: A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/083

International Patent Class (Additional): G03G-009/107

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 018; P0000

\*002\* 018; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; Q9999 Q6791; N9999 N6439

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-146297

(43) 公開日 平成9年(1997)6月6日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/083		G 0 3 G 9/08	1 0 1
	9/107		9/10	3 1 1
				3 2 1
				3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-251283	(71) 出願人	000005083 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)9月24日	(72) 発明者	朝苗 益実 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社熊谷工場内
(31) 優先権主張番号	特願平7-244181	(72) 発明者	木村 文雄 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社熊谷工場内
(32) 優先日	平7(1995)9月22日	(74) 代理人	弁理士 森田 寛
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 二成分磁性現像剤

(57) 【要約】

【課題】 通常の粉砕手段によっても良好な認識率のものが得られる二成分磁性現像剤を提供する。

【解決手段】 結着樹脂と磁性粉とを必須成分として含有する磁性トナーと、磁性キャリアとを混合してなる二成分磁性現像剤において、磁性トナーを、磁性粉含有量を30～60重量%、残留磁化 $\sigma_r$ を4～16emu/gおよび平均粒径を5～15 $\mu$ mに形成すると共に、トナー濃度を20～80重量%に形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂と磁性粉とを必須成分として含有する磁性トナーと、磁性キャリアとを混合してなる二成分磁性現像剤において、

磁性トナーを、磁性粉含有量を30～60重量%、残留磁化 $\sigma_r$ を4～16emu/gおよび平均粒径を5～15 $\mu$ mに形成すると共に、トナー濃度を20～80重量%に形成したことを特徴とする二成分磁性現像剤。

【請求項2】 磁性キャリアを、結着樹脂と磁性粉とを含有する樹脂キャリアとすると共に、磁性トナーと逆極性に、かつ平均粒径を磁性トナーの0.5～2倍に形成したことを特徴とする請求項1記載の二成分磁性現像剤。

【請求項3】 磁性キャリアを、結着樹脂と磁性粉とを含有する樹脂キャリアとすると共に、磁性トナーと同極性に、かつ平均粒径を磁性トナーの1.5～4倍に形成したことを特徴とする請求項1記載の二成分磁性現像剤。

【請求項4】 磁性キャリアを鉄粉、フェライト、マグネタイトの何れかによって形成したことを特徴とする請求項1記載の二成分磁性現像剤。

【請求項5】 磁性現像剤が、磁性を有する文字による情報を磁気読取機を介して読み取る磁性インク記号識別システム用の文字を印字するのに使用されるものであることを特徴とする請求項1～4何れかに記載の二成分磁性現像剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電印刷法および静電記録法などに使用される磁性現像剤に関するものであり、特に磁性インク記号識別(Magnetic Ink Character Recognition)システムに使用される磁性を有する文字の印字に好適な二成分磁性現像剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来電子写真法や静電記録を応用したプリンタ、ファクシミリ等における画像形成方法では、例えば円筒状に形成した感光体ドラムの表面に静電荷像を形成した後、この感光体ドラムと対向して設けられ、永久磁石部材を内蔵すると共にこの永久磁石部材と同軸的に相対回転自在に嵌挿してなるスリーブとからなる現像ロールにより、磁性現像剤をスリーブの表面に吸着して搬送する。その後現像領域において磁気ブラシを形成すると共に、この磁気ブラシによって前記感光体ドラム上の静電荷像形成面を摺擦し、トナー像として顕像化する方法を採用している。そしてこの顕像化したトナー像を記録紙に転写した後、熱定着するのが最も一般的な手段である。

【0003】一方近年においては、電子写真複写機等の画像形成装置が普及するに伴って、その用途も多岐に亘り、電子写真プリンタの応用分野として磁性インク記号識別(Magnetic Ink Character Recognition、以下「M

ICR」と記述する)システムに使用される文字の印字機が考案されている。

【0004】このMICRシステムは、主として小切手、手形などに振出銀行、金額、口座番号等の情報を磁性インクによって印刷し、手形交換所などにおける仕分け、分類を磁気読取機を使用して効率的に行うために考案されたものである。この場合、従来においては磁性インクを使用するオフセット印刷が主流であったが、個人用小切手、手形などによる商取引が活発化するに伴って、小型のMICR文字の印刷機(以下「MICRエンコーダ」と記述する)に対する需要が増加している。

【0005】上記従来のMICRエンコーダは、感熱複写方式を応用するインパクトプリンタが主流であったが、この場合にはMICR文字のみを印字する単機能機が殆どであり、一般の書類の作製には利用できないという欠点がある。このため、一般的な書類および/またはグラフィックスの印字が可能であると共に、上記MICR文字の印字も行え、かつ良好なMICR認識率を示す電子写真プリンタの出現が望まれている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら従来の電子写真プリンタを上記MICRエンコーダに応用する場合において、従来から知られている磁性現像剤をそのまま使用すると、MICRリーダ・ソータによる磁気読み取りの正誤率(認識率)が、前記のオフセット印刷若しくはインパクトプリンタを使用したMICR文字の場合と比較すると極端に低くなり、実用的でないという欠点がある。

【0007】一般にMICR文字が印字された有価証券類は、MICRリーダ・ソータに平均10回程度通紙される。この場合、磁気読み取りのために通紙する毎に、上記有価証券類は磁気ヘッドと高速で摺擦される。従ってMICR文字を印字するための磁性現像剤は、上記高速の摺擦によっても印字の剥離、かすれ、脱落、欠け等が発生しないことが必要である。

【0008】すなわちMICRリーダ・ソータにおける認識率を向上させるためには、印字したMICR文字の形状、寸法を高精度で維持することが要求され、文字のつぶれ、とぎれがなく、微細かつ忠実に維持することが必要となる。

【0009】しかしながら従来において一般的に使用されている粉砕法による磁性現像剤中の画像形成粒子は、平均粒径が6～13 $\mu$ mで一定の粒度分布を有する。そして全体的に破砕面が角張った不定形状の粒子と、粉砕時に発生するサブミクロンオーダーの微粒子との集合体を形成している。このため、流動性が低く、帯電分布的にもブロードとなり、帯電性能低下による画像濃度の低下、カブリ、キャリア付着等の非所望な現象が発生し、MICRリーダ・ソータによる認識率の低下を招来するという問題点がある。

【0010】上記問題点を解決するために、例えば表面処理磁性体を含有する重合トナー（特開平7-77827号公報）や、ポリオレフィンを $0.01\sim 0.5\ \mu\text{m}$ の分散径で分散させ、残留磁化 $\sigma_r$ を $4.0\sim 7.0\ \text{emu/g}$ に形成した磁性トナー（特開平7-77829号公報）等の提案がなされている。

【0011】しかしながら上記のような磁性現像剤は製造工程において例えば重合手段、分散手段等を適用する必要があり、通常の粉碎手段と比較すると、製造工程が煩雑であると共に、良好な認識率のものを得ることが困難であるという問題点がある。

【0012】MICRの印字を現像するための磁性現像剤としては、磁性トナーのみからなる一成分磁性現像剤を使用することもあるが、二成分磁性現像剤が広く使用されている。その理由は、二成分磁性現像剤では、トナーの帯電特性が改善されること、およびバックグラウンドへのトナーの付着を少なくすることができることによると考えられる。

【0013】二成分磁性現像剤は、平均粒径が約 $100\ \mu\text{m}$ の磁性キャリア粒子と、平均粒径が約 $10\ \mu\text{m}$ の磁性トナー粒子約10重量%以下、好ましくは3～5重量%、との混合物である。この二成分磁性現像剤が内部に永久磁石を有する円筒状の現像ロールの表面において混合されることによって、磁性トナー粒子表面と磁性キャリア粒子表面とが反対の極性に摩擦帯電させられる。そして磁性トナー粒子は上記摩擦帯電によって生じた電荷によって、磁性キャリア粒子の表面に付着している。

【0014】上記構成の混合磁性現像剤は、現像ロールの表面において、その内部に設けられた永久磁石の磁力線に沿って磁気ブラシを形成し、この磁気ブラシによって感光体の表面に形成された静電荷像を摺擦し、電荷を持った磁性トナーを静電荷像の帯電部あるいは非帯電部（反転現像の場合）に選択的に付着させて顕像化するのである。

【0015】二成分磁性現像剤において使用される磁性キャリア粒子は、平均粒径が約 $100\ \mu\text{m}$ のように大であり、現像ロール内の永久磁石によって強く吸引されているため、磁性キャリアが感光体に付着することは殆どない。しかし、二成分磁性現像剤の場合には含有されるトナーの濃度を測定して、消費された量に相当するトナーを補給することが必要である。

【0016】すなわちトナー濃度の制御が必要であり、従来からこのトナー濃度の制御が不要である現像方式の出現が待望されていた。また従来のものであるために、磁性キャリア粒子の平均粒径が大であるために、現像画像が粗くなると共に、帯電制御剤を含有するトナーを使用しても、摩擦帯電が充分でなく、画像濃度が低下する傾向にあった。

【0017】本発明は上記従来技術に存在する問題点を解決し、通常の粉碎手段によっても良好な認識率のMI

CR画像が得られる二成分磁性現像剤を提供することを課題とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、本発明においては、結着樹脂と磁性粉とを必須成分として含有する磁性トナーと、磁性キャリアとを混合してなる二成分磁性現像剤において、磁性トナーを、磁性粉含有量を30～60重量%、残留磁化 $\sigma_r$ を $4\sim 16\ \text{emu/g}$ および平均粒径を $5\sim 15\ \mu\text{m}$ に形成すると共に、トナー濃度を20～80重量%に形成する、という技術的手段を採用した。

【0019】本発明において使用する磁性キャリア粒子の平均粒径は、 $5\sim 60\ \mu\text{m}$ とすることが望ましい。すなわち、平均粒径が小である磁性キャリア粒子は、現像ロールによる磁気吸引力が小さくなるので感光体ドラムの表面に付着し易い。一方平均粒径が大である磁性キャリア粒子は比表面積が小であるため、トナー粒子を充分に摩擦帯電させることができず、画像濃度を低下させる。

【0020】本発明において、磁性キャリアを、結着樹脂と磁性粉とを含有する樹脂キャリアとすると共に、磁性トナーと逆の摩擦帯電極性に、かつ平均粒径を磁性トナーの0.5～2倍に形成することができる。

【0021】また本発明において、磁性キャリアを、結着樹脂と磁性粉とを含有する樹脂キャリアとすると共に、磁性トナーと同じ摩擦帯電極性に、かつ平均粒径を磁性トナーの1.5～4倍に形成することができる。

【0022】平均粒径の小なる磁性キャリアは、現像ロールによる磁気吸引力が低下し、感光体の表面に付着し易く、その結果、画像に白点が発生する。よって、磁性キャリアと磁性トナーの摩擦帯電が同じ極性の場合には、逆の極性の場合より平均粒径が比較的大なる磁性キャリアを使用することが好ましい。

【0023】更に本発明において、磁性キャリアを鉄粉、フェライト、マグネタイトの何れかによって形成することができる。上記本発明の磁性現像剤は、磁性を有する文字による情報を磁気読取機を介して読み取る磁性インク記号識別システム用の文字印字用として使用することが好適である。

【0024】本発明において、磁性トナーを構成する樹脂材料としては、p-クロルスチレン、メチルスチレン等のスチレン類：塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類：酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酢酸ビニル等のビニルエステル類：アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸3-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル、メタアクリル酸ブチル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸のエステル類：アクリルニトリル、メタ

アクリロニトリル、アクリルアミド、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類：ビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類などの単量体を重合させたホモポリマー又はコポリマー、あるいはこの他の樹脂としてエポキシ樹脂、縮合架橋型シリコン樹脂、ロジン変性フェノールホルマリン樹脂、セルローズ樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、4フッ化エチレン等のフッ素樹脂などを単独でもしくはブレンドして使用することができる。

【0025】次に磁性トナー中の磁性粉としては、マグネタイト、ソフトフェライト等の微粉を30～60重量%含有させ、残留磁化 $\sigma_r$ を4～16emu/gに形成する。磁性粉が少ないと残留磁化が小となり、トナー飛散が多くなり、地かぶりを生じる。一方磁性粉が多いと定着性が低下すると共に、残留磁化が大となり位置検出エラーが大となるため好ましくない。この場合、残留磁化の値は、振動試料型磁力計（東英工業製VSM-3型）を使用して測定した。

【0026】上記の他に離型剤（ポリオレフィン等）を10重量%以下および着色剤（カーボンブラック等、但し、前述の磁性粉としてマグネタイトを使用する場合には特に添加しなくてもよい）若干量を含有させると共に、流動化剤として後述するものを内添若しくは外添させる。

【0027】流動化剤としては、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデン、シリコンワニス等を0.1～5重量%内添させるか、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデン、疎水性シリカ等を0.1～2重量%外添させる。添加量が少ないと画質の汚れが発生し易く、一方多すぎるとカブリを発生するため好ましくない。

【0028】上記の他に任意成分として、ニグロシン、含金属アゾ染料等の帯電制御剤を添加することができる。なお磁性トナーの平均粒径は高精細画像を得るために5～15 $\mu$ mに形成し、磁性現像剤中のトナー濃度は20～80重量%とするのが好ましい。トナー濃度が20重量%未満であると、二成分磁性現像剤による磁気ブラシの中に、トナーの付着していない磁性キャリア粒子が多くなるので、磁性キャリア粒子が感光体の表面を摺擦して、多くの磁性キャリア粒子が感光体の表面に付着する。一方トナー濃度が80重量%より多いと、磁気ブラシに捕捉されていないいわゆる自由トナーが増加するため、トナーの飛散があり、地かぶりが発生する。平均粒径（体積）は、粒度分析計（コールターエレクトロニクス社製 コールターカウンターモデルTA-II）を使用して測定した。

【0029】また磁性トナーの体積固有抵抗は、転写性を向上させる点から $10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の絶縁性のもの

が好ましく、また磁性キャリアやドクターブレードなどの摩擦により帯電し易いもの（摩擦帯電量が絶対値で10 $\mu\text{C/g}$ 以上）が好ましい。

【0030】次に磁性キャリアとしては、鉄粉等の磁性金属粉や、フェライト、マグネタイト等の磁性酸化物粉をそのままの状態で使用することができる他、樹脂材料によって表面を被覆したものも使用できる。また上記のような磁性粉を樹脂中に分散してなるバインダー型の粒子を使用してもよい。

【0031】この場合10000eの磁界中で測定した時の磁化の値 $\sigma_{1000}$ は30～50emu/gとするのがよい。すなわち $\sigma_{1000}$ が30emu/gより小であると、感光体へのキャリア付着が生じ易くなるため好ましくない。一方 $\sigma_{1000}$ が50emu/gより大であると、磁性現像剤の吸着搬送に要するトルクが大となるのみならず、キャリアのスベント現象が発生し易くなり、キャリアの寿命低下、かぶりの発生を招来するため不都合である。

【0032】また磁性キャリアの体積固有抵抗は $10^4\Omega\cdot\text{cm}$ 以上のものが好ましい。すなわち体積固有抵抗が $10^4\Omega\cdot\text{cm}$ 未満であると、感光体への付着を発生し易く、画質を低下させると共に、帯電手段においてリークを生ずると共に、現像時におけるトナーへの帯電付与性が不安定となるため好ましくない。

【0033】更に磁性キャリアの平均粒径は5～60 $\mu\text{m}$ とするのがよい。すなわち平均粒径が小であると感光体の表面に付着し易く、一方平均粒径が大であると画像が荒れ易くなるためである。

【0034】なお上記磁化の値は、振動試料型磁力計（東英工業製 VSM-3型）を使用して測定した。また上記体積固有抵抗の値は、試料を適量（10数mg）秤取し、ダイヤルゲージを改良した内径3.05mmのテフロン（商品名）製シリンダ中に充填し、0.1kgの荷重下、キャリアの場合はD. C. 100V/cmの電場を、そしてトナーの場合はD. C. 4000V/cmの電場を印加して測定し、抵抗値を算出した。抵抗の測定には横河ヒューレットパッカード製4329型絶縁抵抗計を使用した。またトナー、キャリアの摩擦帯電量は、まずフェライトキャリア（日立金属製 KBN-100）95重量部とトナーまたはキャリア5重量部とをよく混合し、ブロー圧1.0kgf/cm<sup>2</sup>でトナーまたはキャリアをブローし、これをブローオフ粉体帯電量測定器（東芝ケミカル製 TB-200型）により測定した。

【0035】

【実施例】磁性トナーとして下記（a）～（h）に示すものを作製した。

（a）重量比にてスチレン-nブチルメタクリレート（ $M_w=21\times 10^4$ 、 $M_n=1.4\times 10^4$ ）Bal.、マグネタイト（戸田工業製 EPT500）20～70

部、ポリプロピレン(三洋化成製 TP32)3部、帯電制御剤(オリエント化学製 ポントロンE81)2部、添加物としてステアリン酸亜鉛0~6部を配合し、乾式混合した後、150~190℃にて加熱混練し、冷却固化させ、アトライタにより粗粉碎後、ジェットミルにより微粉碎し、分級して平均粒径10 $\mu$ mの磁性トナーとした。摩擦帯電量は-12~-23 $\mu$ c/gであった。

【0036】(b)重量比にてスチレン-nブチルメタクリレート44部、マグネタイト50部、ポリプロピレン3部、帯電制御剤2部(何れも前記(a)同様の仕様のもの)、添加物としてポリフッ化ビニリデン1部を配合し、前記(a)と同様の工程で磁性トナーを作製した。

【0037】(c)添加物としてシリコンワニス1重量部を使用した他は前記(a)と同様にして磁性トナーを作製した。なお磁性トナー(b)(c)の平均粒径および摩擦帯電量は、前記磁性トナー(a)と同一である。

【0038】(d)重量比にてスチレン-nブチルメタクリレート50部、マグネタイト45部、ポリプロピレン3部、帯電制御剤2部(何れも前記(a)~(c)と同様の仕様のもの)を配合し、前記同様の乾式混合ないし分級の工程によりトナー粒子を作製後、添加物としてステアリン酸亜鉛を0.2~2.5重量部外添して、平均粒径10 $\mu$ m、摩擦帯電量-12~-23 $\mu$ c/gの磁性トナーを得た。

【0039】(e)添加物としてポリフッ化ビニリデン1重量部を外添した以外は前記(d)と同様にして磁性トナーを得た。

(f)添加物としてチタンオキサイド1重量部を外添した以外は前記(d)と同様にして磁性トナーを得た。

【0040】(g)添加物として疎水性シリカ(日本アエロジル製 アエロジルR972)0.5重量部を外添した以外は前記(d)と同様にして磁性トナーを得た。

(h)配合比をスチレン-nブチルメタクリレート55部、マグネタイト40部とした以外は前記(g)と同様にして磁性トナーを得た。

【0041】なお磁性トナー(e)~(h)の平均粒径および摩擦帯電量は、何れも前記磁性トナー(d)と同一である。次に磁性キャリアとして下記(A)~(F)に示すものを作製した。

【0042】(A)重量比にてスチレン-nブチルメタクリレート(Mw=23 $\times 10^4$ , Mn=1 $\times 10^4$ )47部、マグネタイト(戸田工業製 EPT500)50部、帯電制御剤(オリエント化学製 ポントロンNo.3)3部を配合し、乾式配合した後、加熱混練し、冷却固化させ、ボールミルにて粉碎し、分級して平均粒径8~25 $\mu$ m、体積固有抵抗 $2 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ の正帯電性のバインダー型の磁性キャリアを作製した。

【0043】(B)重量比にてポリエステル(三菱油化製 FC433)40部、マグネタイト(戸田工業製 EPT500)60部を配合し、上記(A)と同様の工程で平均粒径10~45 $\mu$ m、体積固有抵抗 $3 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ の負帯電性のバインダー型の磁性キャリアを作製した。

【0044】(C)重量比としてポリエステル30部、マグネタイト70部とした以外は上記(B)と同様にし、平均粒径30 $\mu$ m、体積固有抵抗 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ の負帯電性のバインダー型の磁性キャリアを作製した。

【0045】(D)平均粒径50 $\mu$ m、飽和磁化 $\sigma_s = 190 \text{ emu/g}$ の偏平鉄粉100重量部にシリコン樹脂(東レシリコン製 SR2410)7.5重量部を被覆して、体積固有抵抗 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ の磁性キャリアとした。

【0046】(E)平均粒径30 $\mu$ m、飽和磁化 $\sigma_s = 55 \text{ emu/g}$ の球状フェライト粒子により、体積固有抵抗 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ の磁性キャリアとした。

(F)重量比にて平均粒径0.3 $\mu$ mのマグネタイト微粒子100部を、ポリビニルアルコール(PVA)10部を含む水溶液160部中に投入し、アトライタで混合してスラリーを作製し、このスラリーをスプレードライ法によって造粒し、N<sub>2</sub>ガス雰囲気中において1100℃ $\times$ 2時間の焼結を行った後、H<sub>2</sub>ガス雰囲気600℃にて還元し、分級して平均粒径60 $\mu$ mのマグネタイト粒子とした。このマグネタイト粒子100重量部に対してシリコン樹脂(前記(D)と同様の仕様のもの)7.5重量部を被覆して、体積固有抵抗 $5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ の磁性キャリアとした。

【0047】上記の磁性トナーと磁性キャリアとを混合してトナー濃度10~90重量%の磁性現像剤とし、JISC 6251-1980の記載に従ってMICR文字の印字を行い、市販のMICRリーダ・ソータ(IBM製 3890型機)を使用してそれぞれ10回の磁気読み取りを行った結果を表1ないし表3に示す。

【0048】なお印字条件は次の通りである。まず感光体ドラムはOPCによって作製し、表面電位-500V、周速100mm/秒とした。次に現像ロールは、ステンレス鋼(SUS304)により外径20mmのスリーブ(周速600mm/秒)内に、5極非対称着磁(表面磁束密度:主極800G、他極700G)の永久磁石部材を固定し、現像ギャップ0.4mm、ドクターギャップ0.25mmとし、スリーブに-400Vのバイアス電圧を印加したものとした。現像後小切手用紙にコロナ転写し、180℃、1kg/cmで熱ロール定着した。

【0049】

【表1】

No.	磁 性 ト ナ ー				磁性キャリア		トナー 濃度 (重量%)	画 質			読み取り エラー率	備 考
	種 類	マグネ タイト (重量部)	添加物 (重量部)	$\sigma r$ (emu/g)	種 類	平均 粒径 ( $\mu m$ )		画 像 濃 度	か ぶ り	汚 れ		
1	a	20	1	3	A	12	40	1.52	×	×	8/10	低出力  位置検出エラー
2	"	30	1	5	"	"	"	1.48	○	○	0/10	
3	"	40	1	6.4	"	"	"	1.42	○	○	0/10	
4	"	60	1	10	"	"	"	1.32	○	○	0/10	
5	"	70	1	18	"	"	"	1.07	○	○	9/10	
6	"	50	0	8	"	"	"	1.38	○	×	3/10	
7	"	"	2.5	"	"	"	"	1.32	○	○	0/10	
8	"	"	5	"	"	"	"	1.39	○	○	0/10	
9	"	"	6	"	"	"	"	1.32	×	×	7/10	
10	"	"	1.5	"	"	8	"	1.41	○	○	0/10	
11	"	"	"	"	"	20	"	1.30	○	○	0/10	
12	"	"	"	"	"	25	"	1.18	○	○	2/10	
13	b	"	1	"	"	12	"	1.35	○	○	0/10	
14	c	"	1	"	"	"	"	1.38	○	○	0/10	

【0050】表1において、No. 1～5は磁性トナー中のマグネタイトの含有量を変化させたものであり、マグネタイトの含有量の増大に伴って残留磁化 $\sigma r$ もまた増大するが、画像濃度が漸減する。No. 1のものはマグネタイト量が少なく、従って $\sigma r$ の値が小であり、かぶり、汚れが認められると共に、読み取りエラー率が大である。一方No. 5のものはかぶり、汚れは認められないものの、画像濃度が低く、読み取りエラー率も大である。これに対して、No. 2～4のものにおいては、かぶり、汚れのない鮮明な画像が得られており、かつ読み取りエラーの発生も認められない。

【0051】次にNo. 6～9は、磁性トナー中に含有させる添加物であるステアリン酸亜鉛の量を変化させたものであり、No. 6はステアリン酸亜鉛を含有しないため、汚れが認められ、読み取りエラーが発生している。一方No. 9においては、ステアリン酸亜鉛の含有量が多いことにより、かぶり、汚れが認められ、読み取りエラーが発生している。これに対してNo. 7, 8においては、良質の画像が得られ、読み取りエラーの発生

がない。従って添加物の含有量は0.1～5重量部とするのが好ましい。

【0052】No. 10～12は磁性キャリアの平均粒径を変化させたものであり、No. 12は磁性トナーの平均粒径10 $\mu m$ の2.5倍であるが、画像濃度が低下し、読み取りエラーが発生している。No. 10, 11においては良質の画像が得られており、読み取りエラーの発生がない。磁性キャリアの平均粒径が小になると感光体の表面に付着し易くなるため、この場合は5 $\mu m$ 以上とするのがよく、結局磁性キャリアの平均粒径は、磁性トナーの平均粒径の0.5～2倍とするのがよい。

【0053】No. 13, 14は、磁性トナー中の添加物をステアリン酸亜鉛に代えて各々ポリフッ化ビニリデン、シリコーンワニスとしたものであるが、何れも良質の画像が得られており、読み取りエラーの発生は認められない。

【0054】

【表2】



No.	磁性トナー				磁性キャリア		トナー 濃度 (重量%)	画質			読み取り エラー率	備考
	種類	マグネ タイト (重量部)	添加物 (重量部)	$\sigma r$ (emu/g)	種類	平均 粒径 ( $\mu m$ )		画像 濃度	か ぶり	汚 れ		
15	d	45	0.2	8	A	12	40	1.35	○	○	0/10	
16	"	"	1	"	"	"	"	1.40	○	○	0/10	
17	"	"	2	"	"	"	"	1.38	○	○	0/10	
18	"	"	2.5	"	"	"	"	1.42	○	×	4/10	
19	e	"	0.5	"	"	"	"	1.40	○	○	0/10	
20	f	"	"	"	"	"	"	1.38	○	○	0/10	
21	g	"	"	"	"	"	"	1.39	○	○	0/10	
22	a	"	1	"	B	10	"	1.49	×	○	10/10	
23	"	"	1	"	"	15	"	1.47	○	○	0/10	
24	"	"	1	"	"	25	"	1.42	○	○	0/10	
25	"	"	1	"	"	40	"	1.40	○	○	0/10	
26	"	"	1	"	"	45	"	1.22	○	○	5/10	
27	"	"	1	"	C	30	"	1.40	○	○	0/10	
28	"	"	1	"	D	50	"	1.35	○	○	0/10	
29	"	"	1	"	E	30	"	1.38	○	○	0/10	
30	"	"	1	"	F	60	"	1.32	○	○	0/10	

【0055】表2は磁性キャリア(A)に対して他の磁性トナー(d)～(g)を組み合わせたもの、および磁性トナー(a)に対して他の磁性キャリア(B)～

(F)を組み合わせたものを使用して前記同様の磁気読み取りを行った結果である。

【0056】表2において、磁性トナー(d)～(g)は、何れも添加物をトナー粒子の表面に外添させたものである。まずNo. 18は添加物であるステアリン酸亜鉛の添加量が多いため、画像濃度は高いものの汚れの発生が認められ、読み取りエラーが発生している。これに対してNo. 15～17においては、良質の画像が得られ、かつ読み取りエラーの発生が認められない。従って添加物の外添量は0.1～2重量部とするのが好ましい。なおNo. 19～21においては添加物をステアリン酸亜鉛に代えて夫々ポリフッ化ビニリデン、チタンオキサイドおよび疎水性シリカとしたものであるが、何れも良好な読み取り結果が得られている。

【0057】次にNo. 22～26は、磁性キャリア

(A)(磁性トナーと逆の帯電極性を有するもの)に代えて磁性キャリア(B)(磁性トナーと同一の帯電極性を有するもの)を使用し、かつ平均粒径を変化させたものである。この場合、磁性キャリア(B)の平均粒径が小になる程画像濃度が向上するが、No. 22においてはかぶりが発生し、殆ど読み取りエラーとなる。またNo. 26においては画像濃度が低下し、読み取りエラーが発生している。これに対してNo. 23～25においては、良質の画像が得られ、読み取りエラーの発生が認められない。従ってこの場合には、磁性キャリアの平均粒径は、磁性トナーの平均粒径の1.5～4倍とすることが好ましい。

【0058】No. 27～30は他の磁性キャリアを組み合わせたものであるが、何れも高画質の画像が得られ、かつ読み取りエラーの発生が認められない。

【0059】

【表3】

No.	磁性トナー				磁性キャリア		トナー 濃度 (重量%)	画質			読み取り エラー率	備考
	種類	マグネ タイト (重量部)	添加物 (重量部)	$\sigma r$ (emu/g)	種類	平均 粒径 ( $\mu m$ )		画像 濃度	か ぶり	汚 れ		
31	h	40	0.5	6.4	E	30	10	1.35	○	○	0/10	キャリア付着
32	"	"	"	"	"	"	20	1.40	○	○	0/10	
33	"	"	"	"	"	"	60	1.42	○	○	0/10	
34	"	"	"	"	"	"	80	1.47	○	○	0/10	
35	"	"	"	"	"	"	90	1.55	×	○	5/10	

【0060】表3は磁性現像剤中のトナー濃度を变化させた場合を示し、トナー濃度が高い程画像濃度が向上することがわかる。No. 31においては読み取りエラーは認められないものの、感光体ドラムへのキャリア付着が発生している。またNo. 35においては、かぶりが発生し、読み取りエラーの発生が認められる。従って磁性現像剤中のトナー濃度は、20～80重量%とすることが好ましい。

【0061】

【発明の効果】本発明は以上記述のような構成および作用であるから、一般的な書類および／またはグラフィックスの印字が当然に可能であると共に、MICRシステムにおけるMICR文字の印字を行った場合においても、良質の画像が得られ、かつリーダ・ソータによる摺擦に対しても文字のかすれ、脱落がなく、高い認識率のものが得られるという効果がある。